

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/68515 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 3/00** **Borislav [DE/DE]; Lembkestrasse 32, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Lembkestrasse 6, 45470 Mülheim/Ruhr (DE).**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/02363**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
2. März 2001 (02.03.2001)
- (74) Anwälte: **VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, 50667 Köln (DE).**
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **CA, JP, US.**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).**
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 12 794.0 16. März 2000 (16.03.2000) **DE**
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr (DE).**
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOGDANOVIC,**

WO 01/68515 A1

(54) Title: METHOD FOR REVERSIBLY STORING HYDROGEN ON THE BASIS OF ALKALI METALS AND ALUMINIUM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REVERSIBLEN SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF AUF DER BASIS VON ALKALIMETALLEN UND ALUMINIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for reversibly storing hydrogen. The inventive method is characterised in that reversible hydrogen storage materials are used. Said materials contain mixtures of an aluminium metal comprising alkali metals and/or alkali metal hydrides and transition metal and/or rare-earth element metal catalysts.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß reversible Wasserstoffspeicher-Materialien verwendet werden, die Gemische von Aluminiummetall mit Alkalimetallen und/oder Alkalimetallhydriden und Übergangsmetall- und/oder Seltenerdmetallkatalysatoren enthalten.

## Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff auf der Basis von Alkalimetallen und Aluminium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, wobei Alkalimetalle oder ihre Hydride und Aluminiummetall unter Dotierung mit Übergangsmetall-Katalysatoren als Wasserstoffspeicher-Materialien verwendet werden.

Nach der Patentanmeldung der Studiengesellschaft Kohle mbH (SGK) PCT/WO 97/03919 ist ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff bekannt, das als Speichermaterialien die Alkalimetallalanate der allgemeinen Formel  $M^1_{p(1-x)}M^2_xAlH_{3+p}$  (1)  $M^1 = Na, K; M^2 = Li, K; 0 \leq x \leq 0.8; 1 \leq p \leq 3$  verwendet. Zur Verbesserung der Hydrier-/Dehydrierkinetik werden die Alkalimetallalanate mit Übergangsmetallverbindungen in katalytischen Mengen dotiert. Besondere Verwendung finden die Alanate  $NaAlH_4$ ,  $Na_3AlH_6$  und  $Na_2LiAlH_6$ .

Die Nachteile des bisherigen Verfahrens der SGK bestehen darin, daß die Darstellung und Reinigung des kommerziellen Natriumalanats, die Herstellung von  $Na_3AlH_6$  oder  $Na_2LiAlH_6$  und die anschließende Dotierung in organischen Lösemitteln präparativ relativ aufwendig sind und in den meisten Fällen den Einsatz leicht flüchtiger, hochentzündlicher (Ether, Pentan) und zur Peroxidbildung neigender (Ether, THF) Lösemittel erfordert.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß an Stelle der übergangsmetalldotierten Alkalimetallalanate als Wasserstoffspeicher die Ausgangsmaterialien zu deren Herstellung in Form von Alkalimetallhydriden oder Alkalimetallen (insbesondere  $NaH$  bzw.  $Na$ ),  $Al$ -Pulver und Dotierungsmitteln eingesetzt werden können. Die aus diesen Ausgangsmaterialien in einem Hydrierschritt entstehenden Alanate sind unmittelbar als  $H_2$ -Speicher funktionsfähig und verfügen über im Vergleich zu PCT/WO 97/03919 verbesserte Speichereigenschaften.

Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall-Alanaten aus Alkalimetallhydriden (oder Alkalimetallen), Aluminium und Wasserstoff sind bekannt. Eine Übersicht der Methoden zur Darstellung von  $NaAlH_4$ ,  $Na_3AlH_6$  und  $Na_2LiAlH_6$  ist in J. Alloys

& Compounds, ... 2000 ..., gegeben. So lassen sich nach der deutschen Patentschrift 1 136 987 (1962) Na- und Li-Alanate herstellen, indem man die entsprechenden Alkalimetallhydride (oder Alkalimetalle) und Aluminium in Ethern, Aminen und aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, ggf. in Gegenwart katalytischer Mengen von Organoaluminium-Verbindungen, mit Wasserstoff unter Druck umsetzt. Die US-Patentschrift 3,138,433 (1964) beschreibt u.a. eine Methode zur Darstellung von  $\text{NaAlH}_4$  aus NaH, Al und Wasserstoff unter Druck in THF, wobei Ti-, Zr-, Hf und Th-Tetrahalogenide als Katalysatoren verwendet werden; in dem einzigen darin vorhandenen Patentbeispiel wird allerdings eine Ausbeute an  $\text{NaAlH}_4$  von max. 21.8 % angegeben. Eine Direktsynthese von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  gelingt in 98 %-iger Ausbeute nach Inorg. Chem. 5 (1966) 1615, indem man Na und aktiviertes Al-Pulver in Diglyme in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{Al}$  mit Wasserstoff unter Druck (350 bar) umsetzt. Eine Synthese von  $\text{NaAlH}_4$  aus den Elementen Na, Al und  $\text{H}_2$  ist auch in Abwesenheit von organischen Lösemitteln nach Dokl. Akad. Nauk SSSR 215 (1974) 1369, engl. 256 dadurch möglich, daß man den Prozeß in der Schmelze ( $\geq 175$  bar,  $< 280^\circ\text{C}$ ) durchführt. Die nach den genannten Verfahren dargestellten Alkalimetall-Alanate wurden für die Zwecke der Wasserstoffspeicherung nicht in Betracht gezogen.

Im Gegensatz dazu ist die Präparation des Speichermaterials nach der vorliegenden Erfindung sehr einfach und verzichtet vollständig auf organische Lösemittel. Das nach dem vorliegenden Verfahren verwendete Aluminium-Pulver ist billiger und einfacher in der Handhabung als das bisher verwendete Natriumalanat. Besonders überraschend war es, daß die Hydrierung von Aluminium in Gegenwart von Alkalimetallen oder -metallhydriden bei Temperaturen deutlich unterhalb der Schmelzpunkte der beteiligten Metall-/Metallhydrid-Edukte und der Metallalanat-Produkte, also in fester Form, gelingt (im Gegensatz zur oben zitierten Direktsynthese nach Dymova et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 215 (1974) 1369, engl. 256 „Direct Synthesis of Alkali Metal Aluminium Hydrides in the Melt“).

Nach der vorliegenden Erfindung wird beispielsweise Aluminium-Pulver mit pulverförmigem Natriumhydrid gemischt und mit katalytischen Mengen Titanetetraäthylat vermengt. Die so erhaltene Masse kann direkt als reversibler

Wasserstoffspeicher verwendet werden. Setzt man Al und NaH im Molverhältnis 1 : 1 ein, so erhält man bei der Hydrierung  $\text{NaAlH}_4$ , während man bei einem Molverhältnis von 1 : 3 nach der Hydrierung  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  erhält.

Ein weiterer besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff ist, daß unter Vereinfachung der bisher bekannten Methode nach PCTWO 97/03919, die Desorptions- und Absorptionskinetik deutlich verbessert werden konnte.

In Figur 1 ist die Wasserstoffdesorption bei 160°C unter Normaldruck nach der vorliegenden Erfindung gegenüber dem bisher bekannten Verfahren der Studiengesellschaft Kohle dargestellt. Zur vollständigen Speicherentladung werden nach dem bisherigen Verfahren ~ 10 h benötigt, während die Desorption nach der vorliegenden Erfindung nur ~ 1h dauert.

Figur 2 stellt den Hydrierverlauf eines Hydrierzyklusses nach dem bisherigen Verfahren bei 170°C und nach dem vorliegenden Verfahren bei 118°C dar und veranschaulicht die deutlich hinzugewonnene Aktivität.

In Figur 3 sind 33 Hydrier-/Dehydrierzyklen eines Materials nach dem vorliegenden Verfahren aufgezeichnet und belegen die Reversibilität der neuen Materialien.

Eine typische Speichermaterial-Vorbereitung nach der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß Aluminium-Pulver, unbehandelt oder nach kurzzeitigem Erhitzen im Vakuum auf ca. 200°C, mit feinpulvrigem Natriumhydrid unter Schutzgas (z.B. Argon) intensiv verrührt wird. Anschließend werden unter Rührung (oder evt. unter Vermahlung) katalytische Mengen Titan-tetra-n-butylat (0,1 bis 10 mol-% bezogen auf Aluminium, vorzugsweise 1 bis 5 mol-%) zuge tropft. Auf diese Weise erhält man ein graues, leicht klebriges, jedoch noch schüttfähiges Pulvergemisch, das in einen Autoklaven eingebracht wird. Zunächst wird unter Drücken zwischen 5 und 150 bar und Temperaturen zwischen 20 und 200°C hydriert. Anschließend wird gegen erhöhten Druck oder Normaldruck bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C dehydriert und auf diese Weise periodisch in einer geeigneten Druckanlage zyklisiert (Beispiel 1).

Um eine möglichst gute Hydrierkinetik und hohe Speicherkapazitäten zu erzielen, wird das Aluminium vorzugsweise in Form eines feinen Schlichs eingesetzt (s. Beispiele 1 und 5: Oberflächen lt. BET-Messung 12,2 bzw. 2,0 m<sup>2</sup>/g).

In Abwandlung zu der beschriebenen Speichermaterial-Vorbereitung kann das eingesetzte Aluminium gegebenenfalls durch Vermahlung, Einwirkung von Ultraschall oder chemische Aktivierung voraktiviert werden. Anstelle von Natriumhydrid oder Natrium können auch andere Alkalimetallhydride oder Alkalimetalle (insbesondere Li und K) einzeln oder in Kombinationen eingesetzt werden. Das Molverhältnis zwischen Aluminium und Alkalimetall kann zwischen 1 : 0,3 und 1 : 5 variieren. Setzt man Aluminium und Na oder NaH im Molverhältnis ~ 1 : 1 bzw. ~ 1 : 3 ein, so erhält man bei der Hydrierung NaAlH<sub>4</sub> bzw. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>. Die Alkalimetalle oder deren Hydride können ggf. vor ihrer Verwendung durch Vermahlen oder Einwirkung von Ultraschall vorbehandelt werden. Als Katalysatoren werden Übergangsmetalle oder Übergangsmetall-Verbindungen bzw. -Legierungen der Gruppen 3 – 11 des PSE und der Seltenerdmetalle einzeln oder in Kombinationen verwendet, die an Elemente der Gruppen 14-17 oder Wasserstoff gebunden sein können. Die Übergangsmetall- bzw. Seltenerdmetallverbindungen werden vorzugsweise in Form von Halogeniden, Hydriden, Alkoholaten, Amiden oder metallorganischen Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Halogenide, Alkoholate und metallorganische Verbindungen des Titans, Zirkons und der Seltenerdmetalle.

Die Fortschritte des vorliegenden Verfahrens gegenüber dem bisherigen Verfahren der SGK (PCT/WO 97/03919) ergeben sich aus folgenden Verbesserungen:

- Edukte sind kommerziell leicht zugänglich
- geringere Verfahrenskosten
- erheblich vereinfachte Speichermaterial-Präparation
- keine Verwendung von organischen Lösemitteln
- deutlich verbesserte Hydrier- und Dehydrierkinetik

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf sie beschränkt zu sein. Sämtliche Versuche wurden in einer Schutzatmosphäre, z.B. Argon, durchgeführt.

Beispiel 1 (mit Titantetra-n-butylat dotiertes Al- und NaH-Pulvergemisch als reversibler Wasserstoffspeicher; 33-Zyklentest)

Das eingesetzte Aluminium war ein Al-Schliff (Lunasol) der Frankfurter Bronzefarben- und Blattmetallfabrik Julius Schopflocher AG mit einer Oberfläche von  $12,2\text{m}^2/\text{g}$  (lt. BET-Messung).

Das NaH wurde in einer Glaskugelmühle fein pulverisiert. Das Aluminium-Pulver wurde bei 0,1mbar kurzzeitig auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt (Aluminium-Gehalt lt. Elementaranalyse der Fa. H. Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr : 91,7 Gew.-%).

753mg (31,4mmol) des pulverisierten Natriumhydrids wurden mit 980mg (33,3mmol) des im Vakuum erhitzten Aluminium-Schliffs durch Rühren mit einem Magnetrührkern unter Argon intensiv vermengt. Dann wurde das gerührte Pulver langsam aus einer feinen Tropfspitze mit 0,21ml ( $0,62\text{mmol} = 1,9\text{mol}\%$  bezogen auf Al) Titantetra-n-butylat versetzt und noch kurzzeitig weiter gerührt. 1850mg des erhaltenen grauen, leicht klebrigen, jedoch schüttfähigen Materials wurden in einen Autoklav (~40 ml Volumen) mit Glaseinsatz gegeben. Der Autoklav war mit einer Innentemperaturföhlung, einer elektrischen Heizung mit Rampenfunktion, einem elektrischen Druckumformer und einem Mehrkanalschreiber ausgestattet. Um die Eignung des Materials als reversibler Wasserstoffspeicher zu testen, wurde es einer Serie von 33 Hydrier-/Rehydrierzyklen (Zyklentest) unterworfen (siehe Tabelle 1). Der Zyklentest wurde in einem sog. offenen System durchgeführt, d.h., daß bei jeder Hydrierung frischer Wasserstoff (99,9%) einem Wasserstoffdruckbehälter entnommen wurde und bei jeder Dehydrierung Wasserstoff gegen Normaldruck desorbiert wurde.

Tabelle 1

## Zyklentest (Beispiel 1)

Zyklus- zahl	Temp. [°C]	End- druck <sup>a)</sup> [bar]	Zeit [h]	Gew.- % H <sub>2</sub>	Zyklus- zahl	Temp. [°C]	End- druck <sup>a)</sup> [bar]	Zeit [h]	Gew.- % H <sub>2</sub>
1	165	133	24	3,03	18	120	132	4,5	3,78
2	135	135	8,7	3,41	19	120	129	4,6	3,81
3	135	137	13	3,77	20	120	130	5	3,76
4	103	89	20	3,72	21	120	132	5	3,79
5	135	125	9,8	3,88	22	120	128	5,5	3,77
6	116	103	4,6	3,81	23	120	130	5,5	3,68
7	118	127 <sup>b)</sup>	7	3,88	24	120	127	6,5	3,67
8	120	127	7,3	3,96 <sup>c)</sup>	25	120	129	5,3	3,68
9	120	126	7,5	3,99	26	120	132	5,7	3,64
10	120	121	4,5	3,95	27	120	131	11,5	3,67
11	120	128	4	3,91	28	120	108	7,5	3,60
12	120	129	4	3,87	29	120	134	5,3	3,57
13	120	125	4,3	3,83	30	120	96	7,5	3,55
14	120	132	4,6	3,82	31	120	132	5,5	3,56
15	120	130	3,8	3,76	32	120	133	5,5	3,54
16	120	128	9,4	3,78	33	120	123	5,8	3,56
17	120	131	4,5	3,81					

a) Zur Ermittlung des Anfangsdrucks müssen zum Enddruck pro Gew.-% H<sub>2</sub> ~4 bar addiert werden.

b) siehe Abb. 2

c) siehe Abb. 1

Hydrierung: Die Hydrierungen wurden bei Temperaturen zwischen 103 und 165°C, in der Mehrzahl bei ~120°C, bei abnehmendem Wasserstoffdruck im Autoklaven durchgeführt (siehe Abb. 2; 7. Zyklus).

Dehydrierung: Die Probe wurde schnell von Raumtemperatur auf 160°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung konstant gehalten. Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffentwicklung wurde mit Hilfe einer automatischen Gasbürette (Chem. Ing. Tech., 55 (1983) S.156) zusammen mit der Innentemperatur der Probe aufgezeichnet. Abb. 1 stellt den Dehydrierverlauf (8. Zyklus, 3,96 Gew.-% H<sub>2</sub>) im Vergleich zum bisherigen Stand der Technik dar.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffspeicherkapazität (gemessen anhand der bei der Dehydrierung abgegeben H<sub>2</sub>-Menge) von der Zyklenzahl zeigt die Abb. 3.

Nach insgesamt 34 Hydriervorgängen wurde das Speichermaterial in hydrierter Form aus dem Autoklaven entnommen und infrarotspektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum zeigt AlH<sub>4</sub>- und AlH<sub>6</sub>-Banden, neben schwachen CH- und C-O-Banden (Alkoholat-Gruppen).

Beispiel 2 (mit Titanetra-n-butylat dotiertes Al- und NaH-Pulvergemisch als reversibler Wasserstoffspeicher unter Verwendung von unbehandeltem Aluminium-Schliff)

Die Speichermaterial-Präparation erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurde anstelle des im Vakuum ausgeheizten Aluminiums hier das unbehandelte kommerzielle Produkt eingesetzt. Das Material wurde in 7 Zyklen untersucht und erreichte im 3. Hydriervorgang eine Speicherkapazität von 3,7 Gew.-% H<sub>2</sub> und im 7. Hydrierschritt 3,6 Gew.-% H<sub>2</sub>.

Beispiel 3 (mit β-TiCl<sub>3</sub> dotiertes Al- und NaH-Pulvergemisch als reversibler Wasserstoffspeicher)

Die Speichermaterial-Präparation erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurde der Aluminium-Schliff nicht im Vakuum ausgeheizt, sondern vor seiner Verwendung



in einer Glaskugelmühle mechanisch vermahlen. Anstelle  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  wurden 2 mol-%  $\beta\text{-TiCl}_3$  zur Dotierung eingesetzt.

Das Material wurde zyklisiert und erreichte bei der 1. Hydrierung eine Kapazität von 2,5 Gew.-%  $\text{H}_2$  und im 5. Hydrierschritt (bei  $135^\circ\text{C}$  /  $\sim 140\text{bar}$ ) 2,9 Gew.-%  $\text{H}_2$ .

**Beispiel 4** (mit Titan-tetra-n-butylat dotiertes Al- und NaH-Pulvergemisch [Molverh. = 1 : 2,9] zur Herstellung von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  als reversibler Wasserstoffspeicher)

Die Speichermaterial-Präparation erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurde der Aluminium-Schliff nicht im Vakuum ausgeheizt, sondern vor seiner Verwendung in einer Glaskugelmühle mechanisch vermahlen. Das Molverhältnis zwischen Aluminium und Natriumhydrid betrug 1 : 2,9. Das Material erreichte bei der 1. Hydrierung eine Kapazität von 2,2 Gew.-%  $\text{H}_2$  und im 5. Hydrierschritt (bei  $117^\circ\text{C}/35\text{bar}$ ) 1,5 Gew.-%  $\text{H}_2$ .

**Beispiel 5** (mit Titan-tetra-n-butylat dotiertes Al- und NaH-Pulvergemisch als reversibler Wasserstoff-Speicher unter Verwendung von kugelförmigem Al-Pulver  $\sim 20\mu$ )

Die Speichermaterial-Präparation erfolgte analog Beispiel 2, wobei anstelle des Al-Schliffs ein kugelförmiges Al-Pulver ( $\sim 20\mu$ ) der Fa. Aldrich (Oberfläche lt. BET-Messung:  $2.0\text{m}^2/\text{g}$ ) in unbehandelter Form eingesetzt wurde. Das Material erreichte bei der 1. Hydrierung ( $165^\circ\text{C}/150\text{bar}$ ) eine Kapazität von 0,9 Gew.-%  $\text{H}_2$  und im 2. Hydrierschritt ( $165$  bis  $182^\circ\text{C}/150\text{bar}$ ) 1,5 Gew.-%  $\text{H}_2$ .

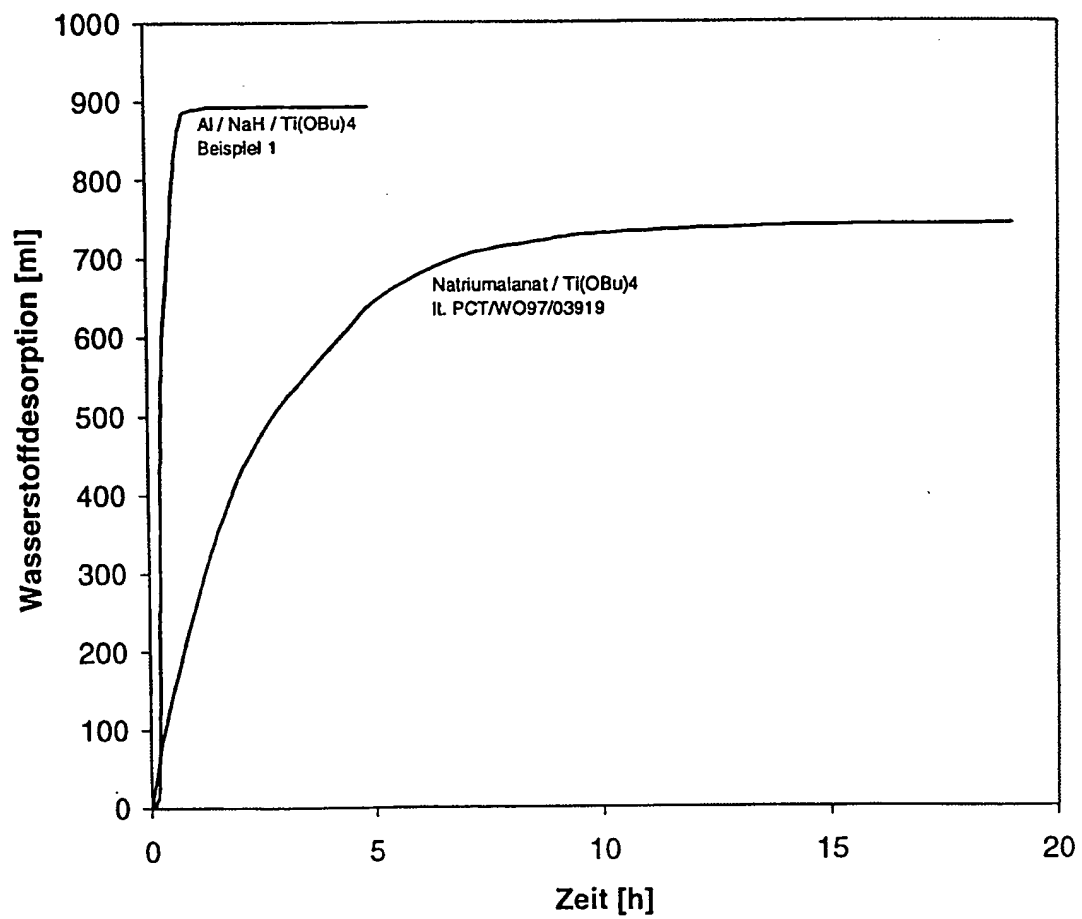
### Patentansprüche

1. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß reversible Wasserstoffspeicher-Materialien verwendet werden, die Gemische von Aluminiummetall mit Alkalimetallen und/oder Alkalimetallhydriden und Übergangsmetall- und/oder Seltenerdmetallkatalysatoren enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Alkalimetalle Li-, Na- und/oder K-Metall verwendet werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei als Alkalimetallhydride LiH, NaH und/oder KH eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei als Alkalimetallhydrid NaH eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Molverhältnis zwischen Aluminium und Alkalimetall von 1 : 0,3 bis 1 : 5 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei zur Bildung von  $MAIH_4$  Aluminium und M oder MH bevorzugt im Molverhältnis ~ 1 : 1 eingesetzt werden (M = Li, Na und/oder K).
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei zur Bildung von  $M_3AlH_6$  Aluminium und M oder MH bevorzugt im Molverhältnis ~ 1 : 3 eingesetzt werden (M = Li, Na und/oder K).
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Alkali- und Erdalkalimetalle oder deren Hydride als feinteilige Pulver eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Alkalimetalle oder deren Hydride vor ihrer Verwendung durch Vermahlen oder Einwirkung von Ultraschall vorbehandelt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Aluminium als feinteiliges Pulver, vorzugsweise als feiner Aluminium-Schliff, eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Aluminium vor seiner Verwendung durch Erhitzen im Vakuum, Anwendung von Ultraschall, Vermahlung oder chemische Aktivierung gegebenenfalls vorbehandelt wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei als Katalysatoren Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetall-Verbindungen oder – Legierungen der Gruppen 3 bis 11 des PSE und der Seltenerdmetalle zugesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Metalle der Übergangsmetall- oder Seltenerdmetall-Katalysatoren an Elemente der Gruppen 14 –17 des PSE oder Wasserstoff gebunden sind.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Übergangsmetall- oder Seltenerdmetall-Katalysatoren in Form von Halogeniden, Hydriden, Alkoholaten, Amiden, metallorganischen Verbindungen und/oder intermetallischen Verbindungen oder deren Hydriden eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei Titan und Zirkon als Übergangsmetalle eingesetzt werden.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei die Übergangsmetalle oder deren Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 10 mol-% bezogen auf Aluminium, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol-%, eingesetzt werden.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß alle Komponenten des Gemisches vor der ersten Hydrierung mechanisch vermengt, verrührt oder vermahlen werden.

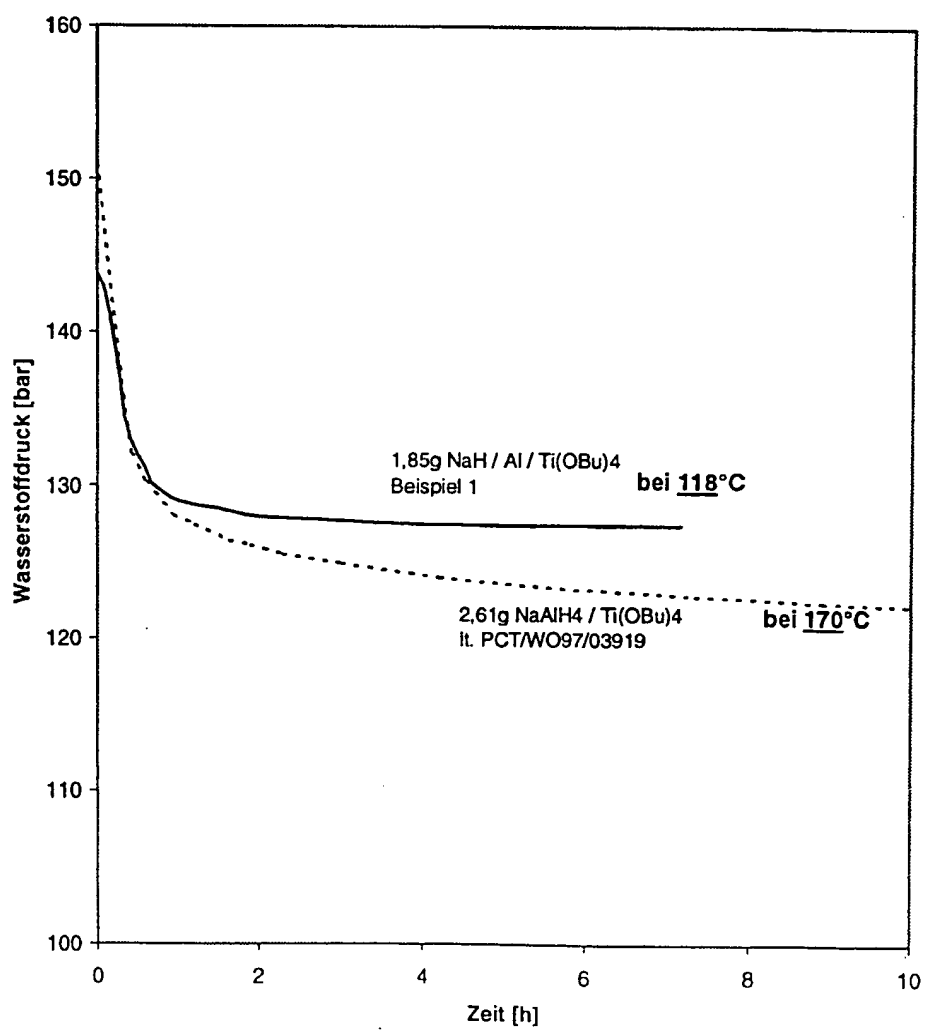
18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Hydrierungen bei Drücken zwischen 5 und 150 bar und Temperaturen zwischen 20 und 200°C erfolgen.
19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dehydrierungen bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C erfolgen.

## Wasserstoffdesorption bei 160°C unter Normaldruck



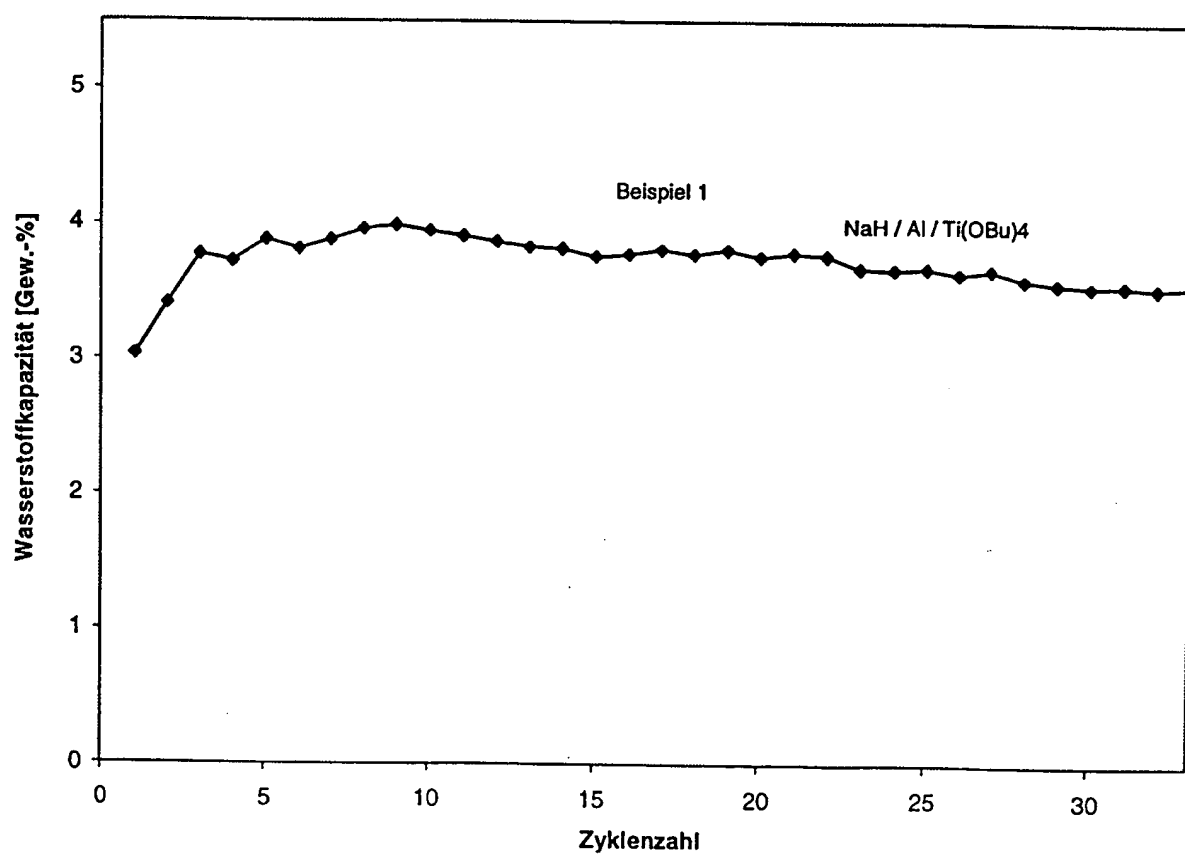
2 / 3

## Wasserstoffabsorption unter Druck



3 / 3

## Zyklisierungsstabilität



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No  
PCT/EP 01/02363

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 03919 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOGDANOVIC BORISLAV (DE); SCHWICKAR) 6 February 1997 (1997-02-06) cited in the application the whole document	1-7, 12-16
X	WO 00 07930 A (UNIV HAWAII) 17 February 2000 (2000-02-17) claims --- -/--	1-7, 12-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

27/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/EP 01/02363

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ZALUSKI L ET AL: "Hydrogenation properties of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, CH, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, vol. 290, no. 1-2, 30 August 1999 (1999-08-30), pages 71-78, XP004183551</p> <p>ISSN: 0925-8388</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>ZALUSKA A ET AL: "Sodium alanates for reversible hydrogen storage"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 298, no. 1-2, February 2000 (2000-02), pages 125-134, XP004185245</p> <p>ISSN: 0925-8388</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>E. C. ASHBY ET AL.: "Direct synthesis of complex metal hydrides"</p> <p>INORGANIC CHEMISTRY., vol. 2, no. 3, June 1963 (1963-06), pages 499-504, XP002171291</p> <p>AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US</p> <p>ISSN: 0020-1669</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/EP 01/02363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9703919 A	06-02-1997	DE 19526434 A	23-01-1997
		AT 184577 T	15-10-1999
		DE 59603095 D	21-10-1999
		DK 840707 T	27-03-2000
		EP 0840707 A	13-05-1998
		ES 2138364 T	01-01-2000
		JP 11510133 T	07-09-1999
		US 6106801 A	22-08-2000
WO 0007930 A	17-02-2000	AU 4997299 A	28-02-2000
		EP 1100745 A	23-05-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In itionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02363

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 03919 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOGDANOVIC BORISLAV (DE); SCHWICKAR) 6. Februar 1997 (1997-02-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7, 12-16
X	WO 00 07930 A (UNIV HAWAII) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Ansprüche	1-7, 12-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In itionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02363

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>ZALUSKI L ET AL: "Hydrogenation properties of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS,CH,ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, Bd. 290, Nr. 1-2, 30. August 1999 (1999-08-30), Seiten 71-78, XP004183551</p> <p>ISSN: 0925-8388</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1
A	<p>ZALUSKA A ET AL: "Sodium alanates for reversible hydrogen storage"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS,ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE,CH, Bd. 298, Nr. 1-2, Februar 2000 (2000-02), Seiten 125-134, XP004185245</p> <p>ISSN: 0925-8388</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1
A	<p>E. C. ASHBY ET AL.: "Direct synthesis of complex metal hydrides"</p> <p>INORGANIC CHEMISTRY., Bd. 2, Nr. 3, Juni 1963 (1963-06), Seiten 499-504, XP002171291</p> <p>AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US</p> <p>ISSN: 0020-1669</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02363

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9703919 A	06-02-1997	DE 19526434 A	23-01-1997
		AT 184577 T	15-10-1999
		DE 59603095 D	21-10-1999
		DK 840707 T	27-03-2000
		EP 0840707 A	13-05-1998
		ES 2138364 T	01-01-2000
		JP 11510133 T	07-09-1999
		US 6106801 A	22-08-2000
WO 0007930 A	17-02-2000	AU 4997299 A	28-02-2000
		EP 1100745 A	23-05-2001